

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
 United States Patent and Trademark
 Office
 Box PCT
 Washington, D.C.20231
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 11 July 2000 (11.07.00)	
International application No. PCT/DE99/04018	Applicant's or agent's file reference P 609402 PCT
International filing date (day/month/year) 17 December 1999 (17.12.99)	Priority date (day/month/year) 18 December 1998 (18.12.98)
Applicant STOLLE, Ralf et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 10 June 2000 (10.06.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Antonia Muller Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

DAIMLERCHRYSLER AG
FTP/M
Postfach 80 04 65
D-81663 München
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 09 June 2000 (09.06.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference P 609402 PCT	
International application No. PCT/DE99/04018	International filing date (day/month/year) 17 December 1999 (17.12.99)

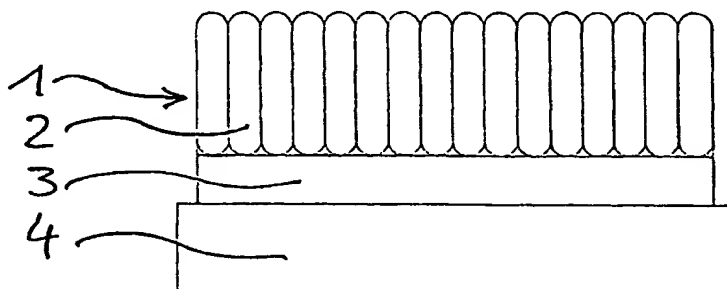
1. The following indications appeared on record concerning:		
<input checked="" type="checkbox"/> the applicant	<input checked="" type="checkbox"/> the inventor	<input type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative
Name and Address WAHL, Georg Riesengebirgsweg 4 D-38302 Wolfenbüttel Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
<input type="checkbox"/> the person	<input type="checkbox"/> the name	<input type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence
Name and Address	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary: The above-identified person should be deleted as an applicant and inventor of record.		
4. A copy of this notification has been sent to:		
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input checked="" type="checkbox"/> the designated Offices concerned	
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input type="checkbox"/> the elected Offices concerned	
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input checked="" type="checkbox"/> other: WAHL, Georg	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Yolaine CUSSAC
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C23C 16/40	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/37711 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Juni 2000 (29.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/04018 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Dezember 1999 (17.12.99) (30) Prioritätsdaten: 198 58 701.5 18. Dezember 1998 (18.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION MÜNCHEN GMBH [DE/DE]; Postfach 50 06 40, D-80976 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STOLLE, Ralf [DE/DE]; Ludwig-Thoma-Strasse 10A, D-85221 Dachau (DE). COSACK, Thomas [DE/DE]; Am Anger 8, D-86949 Windach (DE). SCHWEITZER, Klaus [DE/DE]; Moritz v. Schwind Weg 42, D-82343 Niederpöcking (DE). WAHL, Georg [DE/DE]; Riesengebirgsweg 4, D-38302 Wolfenbüttel (DE). PULVER, Michael [DE/DE]; Rudolf-Albrecht-Strasse 21, D-31542 Bad Nenndorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A HEAT INSULATING LAYER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER WÄRMEDÄMMSCHICHT

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing a heat insulating layer. According to said method metallo-organic complexes of zirconium and at least one stabilizing element from the alkaline earth or rare-earth metals are used as starting material. The starting materials are evaporated by heating and the coating gases generated in this way are transported to a component (4) to be coated which is heated to a deposition temperature. The gases are then broken down such that a layer (1) is deposited on said component. To produce a heat insulating layer (1) with a columnar structure and of sufficient thickness the starting materials are heated at a process pressure of between 0.5 and 50 mbar to maximally 250 °C such that coating gases are produced and said coating gases are then transported to the component (4) to be coated whose surface is heated to a deposition temperature of between 300 °C and 1,100 °C.

(57) Zusammenfassung

Ein Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht, bei dem als Ausgangssubstanz metallorganische Komplexe von Zirkonium und wenigstens einem Stabilisierungselement aus dem Bereich der Erdalkali- oder Seltenerdmetalle bereitgestellt werden, die Ausgangssubstanzen durch Erwärmen verdampft und die so erzeugten Beschichtungsgase zu einem zu beschichtenden Bauteil (4), das auf einer Abscheidetemperatur erwärmt wird, transportiert und dort unter Abscheidung einer Schicht (1) zersetzt werden, wobei zur Erzeugung einer Wärmedämmschicht (1) mit kolumnarer Struktur und einer ausreichenden Schichtdicke die Ausgangssubstanzen bei einem Prozessdruck von 0,5 bis 50 mbar auf maximal 250 °C unter Bildung der Beschichtungsgase erwärmt und die Beschichtungsgase zu dem zu beschichtenden Bauteil (4), dessen Oberfläche auf einer Abscheidetemperatur zwischen 300 °C und 1100 °C erwärmt wird, transportiert werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht, bei dem als Ausgangssubstanzen metallorganische Komplexe von Zirkonium und wenigstens einem Stabilisierungselement aus dem Bereich der Erdalkali- oder Seltenerdmetalle bereitgestellt werden, die Ausgangssubstanzen durch Erwärmen verdampft und die so erzeugten Beschichtungsgase zu einem zu beschichtenden Bauteil, das auf eine Abscheidetemperatur erwärmt wird, transportiert und dort unter Abscheidung der Schicht zersetzt werden.

10

Zur Herstellung von Wärmedämmschichten sind sog. Aufdampfverfahren (EB-PVD) bekannt, bei denen die auf dem metallischen Bauteil abzuscheidenden Substanzen, wie z.B. Zirkoniumoxid, in einer Hochvakuumumgebung mit einem Elektronenstrahl verdampft werden. Infolge der starken Energieeinbringung bildet sich eine dünne, schmelzflüssige Zone, aus der die Substanzen verdampfen und sich in einer Kondensationsreaktion an der Oberfläche des Bauteils ablagern. Die auf diese Weise hergestellten Schichten besitzen eine dehnungstolerante, kolumnare Struktur, welche die im Thermowechselbetrieb auftretenden Spannungen besser aufnehmen kann und zu einer verlängerten Lebensdauer führt.

20

Als nachteilig erweisen sich bei diesen Verfahren die extrem hohen Anlagenkosten für die Elektronenstrahlkanone, für die Erzeugung des Hochvakuums, für die Vakuumkammer und für die Partialdrucksteuerung. Des weiteren lassen sich die nicht direkt sichtbaren Flächen des Bauteils während des Beschichtungszyklus nicht oder nur unzureichend beschichten.

25

Aus der EP 0 055 459 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von Oxidschichten mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) bekannt, bei dem von Diketonen abgeleitete Komplexe, wie z.B. Acetylacetonat-Komplexe, zur Oxidation der in den Komplexen enthaltenen Metallen mit Wasserdampf gemischt und auf einem Substrat abgeschieden werden. Das Substrat wird dabei in verschiedenen Anwendungen auf Temperaturen zwischen 350 °C und 800 °C erhitzt. Die Dicken der abgeschiedenen Schichten liegen im Bereich zwischen 3,6 und 34 µm. Der Einsatz von Wasserdampf

30

als Trägergas wird als zwingend herausgestellt, da bei Sauerstoff weder eine Reproduzierbarkeit noch eine Abscheidung erzielt werden kann.

Die WO 94/21841 offenbart ein Flamm-CVD-Verfahren zum Aufbringen von anorganischen Schichten auf Substrate, bei dem Mischoxide, wie Yttrium- stabilisiertes Zirkonoxid, bei Flammtemperaturen von 300 °C bis 2800 °C und deutlich über Umgebungsdruck liegenden Drücken abgeschieden werden. Die Ausgangssubstanzen der Beschichtungsgase werden in die Flamme geleitet und können bei einem solchen Flamm-CVD-Verfahren nicht unter einer definierten Temperaturführung erwärmt und zum Substrat transportiert werden

Bei bekannten Verfahren zur Herstellung von Wärmedämmschichten mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) konnten bisher lediglich schlecht haftende, sehr dünne Schichten mit niedriger Abscheiderate ohne kolumnare Struktur hergestellt werden, die zudem unerwünschte Kohlenstoffverunreinigungen in größeren Mengen enthalten. Der Auswahl der Ausgangssubstanzen kommt im Hinblick auf den technischen Einsatz eine besondere Bedeutung zu, da diese zum einen nicht zu teuer sein dürfen und zum anderen in ausreichenden Mengen verfügbar sein müssen.

Das der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Problem besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht der eingangs beschriebenen Gattung zu schaffen, bei dem eine Wärmedämmschicht mit guten Schichteigenschaften und einer kolumnaren Struktur möglichst kostengünstig hergestellt wird.

Die Lösung dieses Problems ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangssubstanzen bei einem Prozessdruck von 0,5 bis 50 mbar auf maximal 250 °C unter Bildung von Beschichtungsgasen erwärmt und die Beschichtungsgase zu dem zu beschichtenden Bauteil transportiert werden, dessen Oberfläche auf eine Abscheidetemperatur zwischen 300 °C und 1100 °C erwärmt wird.

Dabei erweist sich als vorteilhaft, daß sich mit dem auf dem Prinzip der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) basierenden Verfahren Zirkon- und z.B. Yttriumoxid enthaltende Wärmedämmschichten mit ausreichend großer Schichtdicke von etwa

25 bis 1000 μm herstellen lassen. Zudem besitzen die so hergestellten Wärme-
dämmschichten eine geeignete Kristallstruktur und Morphologie sowie geforderte
Schichteigenschaften. Die Schichten sind im Hinblick auf ihre Beständigkeit im
Thermowechselversuch mit den nach dem EB-PVD hergestellten Verfahren vergleich-
5 bar. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß anders als bei den sog. Aufdampfverfah-
ren (EB-PVD) aufgrund der Streukraft des Prozesses auch die nicht unmittelbar
sichtbaren Oberflächen des zu beschichtenden Bauteils beschichtet werden können.

In einer bevorzugten Ausgestaltung werden von Diketonen abgeleitete, metallorgani-
10 sche Komplexe von Zirkonium und wenigstens einem Stabilisierungselement aus
dem Bereich der Erdalkali- oder Seltenerdmetalle als Ausgangssubstanzen bereitge-
stellt, da sich bei diesen beim Auftreffen auf die auf Abscheidetemperatur erwärmte
Oberfläche des Bauteils eine vollständige Zersetzung bzw. Verbrennung der Be-
schichtungsgase ergibt. Zudem haben diese den Vorteil gegenüber Alkoholaten, daß
15 sie nicht hydrolyseempfindlich sind und sich mithin einfacher handhaben lassen.

Weiterhin ist bevorzugt, daß die Beschichtungsgase mit einem Trägergas, wie z.B.
Sauerstoff oder einem Gemisch aus Sauerstoff und Argon, gemischt werden.

20 In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Be-
schichtungsgase bzw. die Beschichtungsgase und das Trägergas in einem auf
maximal 250 °C erwärmten Einlaßsystem zu dem zu beschichtenden, in einem
Rezipienten angeordneten Bauteil transportiert werden.

25 Es erweist sich als zweckmäßig, das Verfahren bei einem niedrigen Prozeßdruck von
0,5 bis 50 mbar durchzuführen, um den Transport der Beschichtungsgase bzw. der
Beschichtungsgase und des Trägergases möglichst schnell durchzuführen und so
deren Verweilzeit in der durch die Wärmestrahlung des auf die Abscheidetemperatur
erwärmten Bauteils bzw. Substrats bedingten, heißen Zone möglichst kurz zu halten
30 und Gasphasenreaktionen zu minimieren.

Bevorzugt werden als Stabilisierungselement aus dem Bereich der Erdalkali- oder
Seltenerdmetalle Yttrium, Lanthan, Calcium, Magnesium oder Cer bereitgestellt, da

diese im Hinblick auf die Prozeßkosten nicht zu teuer und darüber hinaus für den technischen Einsatz in ausreichenden Mengen verfügbar sind.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

5

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf eine Zeichnung näher erläutert. Es zeigen:

10 Fig. 1 eine schematische Schnittansicht durch eine gemäß einem Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Wärmedämmschicht und

15 Fig. 2 eine mikroskopische Aufnahme einer gemäß einem Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Wärmedämmschicht, in der eine kolumnare Struktur zu erkennen ist.

Fig. 1 zeigt eine im ganzen mit 1 bezeichnete Wärmedämmschicht mit einer kolumnaren Struktur 2, d.h. einer sog. Stengelkristallstruktur, die auf einem mit einer Hafts-
20 schicht 3 versehenen Substrat 4 abgeschieden ist. Das Substrat 4 ist bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel eine im Betrieb heißgasumströmte Oberfläche einer metallischen Laufschaufel von einer Gasturbine. Alternativ können mit dem Verfahren z.B. auch Leitschaufeln von Gasturbinen oder andere heißgasbeaufschlagte Teile von Verbrennungskraftmaschinen beschichtet werden.

25 Bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel des Verfahrens zur Herstellung einer Wärmedämmschicht mittels Gasphasenabscheidung (CVD) wird zunächst eine Hafts-
schicht 3 mit einem herkömmlichen Verfahren auf die heißgasumströmte Oberfläche der Laufschaufel 4 aufgebracht. Die Hafts-
schicht 3 ist bevorzugt heißgaskorrosionsbeständig und kann z.B. eine Aluminium-Diffusionsschicht, eine Platin/Aluminium-
30 Diffusionsschicht oder eine sog. MCrAlY-Auflageschicht sein.

Anschließend werden die Ausgangssubstanzen für die Abscheidung der Wärmedämmschicht 1 mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) bereitgestellt.

- Hierfür werden Acetylacetonatokomplexe von Zirkonium und Yttrium ausgewählt, die jeweils in Pulverform vorliegen und zur Ausbildung der gewünschten Schichtstöchiometrie im benötigten Verhältnis gemischt werden. Alternativ können die Ausgangssubstanzen auch getrennt verdampft und in der Gasphase gemischt werden. Die
- 5 Ausgangssubstanzen werden durch Erwärmen auf maximal 250 °C unter Bildung der Beschichtungsgase verdampft bzw. in die Gasphase überführt und zu den zu beschichtenden Laufschaufeln 4 transportiert. Das Transportieren erfolgt mittels geeigneter Trägergase, wie z.B. Sauerstoff oder einem Gemisch aus Sauerstoff und Argon.
- 10 Zudem werden die zu beschichtenden Oberflächen der Laufschaufeln 4 mit einer geeigneten Wärmequelle auf eine Abscheidetemperatur zwischen 300 °C und 1100 °C erwärmt. Dabei ist gewährleistet, daß die Beschichtungsgase auf ihrem Strömungsweg zu den zu beschichtenden Laufschaufeln 4 nicht auf über 250 °C erwärmt werden. Dieses erfolgt z.B. durch Einsatz eines auf maximal 250 °C erwärm-
- 15 ten und unter Berücksichtigung der Wärmequellen für die Bauteile bzw. Laufschaufeln 4 angeordneten Einlaßsystems, durch welches die Beschichtungsgase und das Trägergas zu der zu beschichtenden Oberfläche der Laufschaufel 4 transportiert werden.
- 20 In der Nähe der auf die Abscheidetemperatur erwärmten Oberfläche der Laufschaufeln 4 läßt sich eine solche Erwärmung der Beschichtungsgase infolge der Wärmestrahlung unter Umständen nicht vollständig vermeiden. Um die bei erhöhten Temperaturen möglichen Gasphasenreaktionen der Beschichtungsgase zu unterbinden, erfolgt die Herstellung bzw. Abscheidung der Wärmedämmschicht 1 bei ver-
- 25 gleichsweise niedrigen Prozeßdrücken von 0,5 bis 50 mbar und mithin einer geringen Verweilzeit in den heißen Zonen um die auf Abscheidetemperatur erwärmten Laufschaufeln 4 herum. Zur Erzielung des für die vorliegende Gasphasenabscheidung erforderlichen, niedrigen Prozeßdrucks wird das Verfahren in einem geschlossenen Rezipienten durchgeführt, an den eine Pumpe angeschlossen ist.
- 30 Beim Auftreffen der Beschichtungsgase auf die auf Abscheidetemperatur erwärmten Oberflächen der Laufschaufeln 4 erfolgt die chemische Zersetzung der Ausgangssubstanzen und die Abscheidung von mit Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid unter

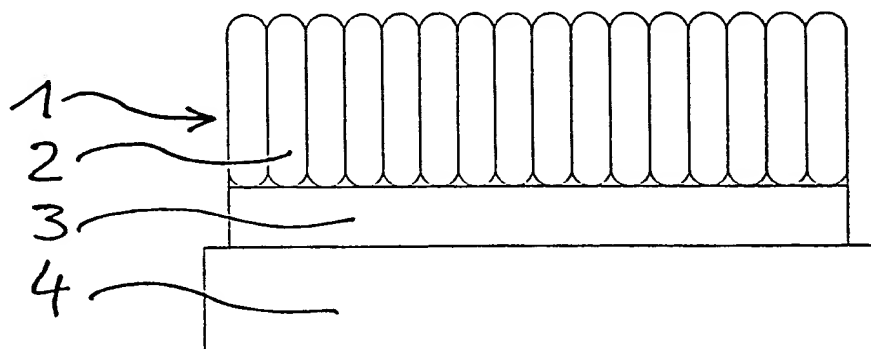
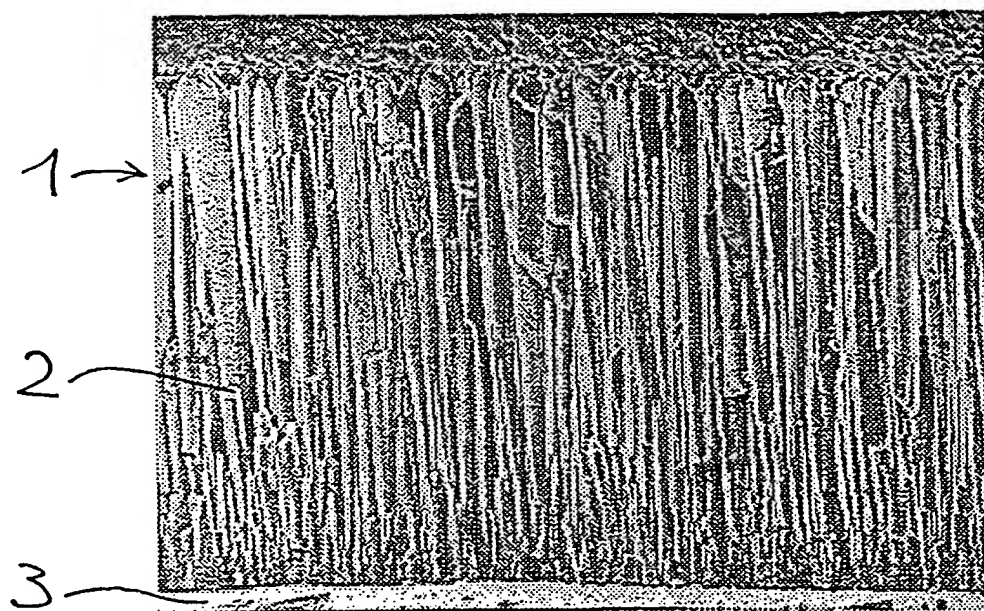
Bildung der Wärmedämmschicht 1 und gasförmiger Nebenprodukte. Aufgrund der hohen Abscheidetemperaturen erfolgt eine vollständige Zersetzung. Es treten kaum Kohlenstoffverunreinigungen auf. Darüber hinaus weist die abgeschiedene Wärmedämmschicht 1 eine dehnungstolerante, kolumnare Struktur 2 bzw. eine sog. Stengelkristallstruktur auf, die sich vorteilhaft auf die Thermowechselbeständigkeit und die Lebensdauer der Wärmedämmschicht 1 auswirkt. Durch Ausnutzung der aerodynamischen Strömungsverhältnisse werden bei dem vorliegenden Verfahren infolge der Streuung nicht nur die direkt sichtbaren bzw. angeströmten Oberflächen der Laufschaufeln 4, sondern alle mit den Beschichtungsgasen angeströmten und erwärmten Oberflächen beschichtet. Die Nebenprodukte werden in einem nachgeschalteten Pyrolyseofen zersetzt und anschließend gefiltert und entsorgt

Zur Verbesserung der Gleichmäßigkeit der Beschichtung können die Laufschaufeln 4 in dem Rezipienten bewegt werden. Je nach Steuerung des Verfahrens lassen sich Wärmedämmschichten 1 mit einer Schichtdicke von etwa 25 bis 1000 μm auf den Oberflächen der Laufschaufeln 4 abscheiden, wobei die Schichtdicke im allgemeinen zwischen 75 und 250 μm liegt. Im Vergleich zu Laufschaufeln werden bei Leitschaufeln von Gasturbinen häufig Wärmedämmschichten 1 mit höheren Schichtdicken abgeschieden. Zur Bildung der Wärmedämmschichten 1 wird vorliegend mit 7 - 9 Gew.-% Yttriumoxid teilstabilisiertes Zirkonoxid abgeschieden. Das Verfahren läßt sich für alle heißgasbeaufschlagte Teile einer Gasturbine oder anderer Verbrennungskraftmaschinen anwenden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht, bei dem als Ausgangssubstanzen metallorganische Komplexe von Zirkonium und wenigstens einem Stabilisierungselement aus dem Bereich der Erdalkali- oder Seltenerdmetalle bereitgestellt werden, die Ausgangssubstanzen durch Erwärmen verdampft und die so erzeugten Beschichtungsgase zu einem zu beschichtenden Bauteil (4), das auf eine Abscheidetemperatur erwärmt wird, transportiert und dort unter Abscheidung einer Schicht (1) zersetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangssubstanzen bei einem Prozessdruck von 0,5 bis 50 mbar auf maximal 250 °C unter Bildung der Beschichtungsgase erwärmt und die Beschichtungsgase zu dem zu beschichtenden Bauteil (4), dessen Oberfläche auf eine Abscheidetemperatur zwischen 300 °C und 1100 °C erwärmt wird, transportiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass von Diketonen abgeleitete, metallorganische Komplexe von Zirkonium und wenigstens einem Stabilisierungselement aus dem Bereich der Erdalkali- oder Seltenerdmetalle als Ausgangssubstanzen bereitgestellt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Acetylacetonate von Zirkonium und wenigstens einem Stabilisierungselement aus dem Bereich der Erdalkali- oder Seltenerdmetalle als Ausgangssubstanzen bereitgestellt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Tetramethylheptandionate von Zirkonium und wenigstens einem Stabilisierungselement aus dem Bereich der Erdalkali- oder Seltenerdmetalle als Ausgangssubstanzen bereitgestellt werden.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Stabilisierungselement aus dem Bereich der Erdalkali- oder Seltenerdmetalle Yttrium, Lanthan, Calcium, Magnesium oder Cer bereitgestellt wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsgase mit einem Trägergas gemischt werden.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Trägergas Sauerstoff oder ein Gemisch aus Sauerstoff und Argon bereitgestellt wird.
- 10 8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsgase bzw. die Beschichtungsgase und das Trägergas in einem auf maximal 250 °C erwärmten Einlaßsystem zu dem zu beschichtenden Bauteil (4) transportiert werden.
- 15 9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangssubstanzen als Pulver bereitgestellt werden.
- 10 10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass 7 bis 9 Gew.-% Yttriumoxid teilstabilisiertes Zirkonoxid abgeschieden wird.
- 20 11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmedämmschicht (1) mit einer Schichtdicke zwischen 25 und 1000 µm auf dem zu beschichtenden Bauteil (4) abgeschieden wird.
- 25 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmedämmschicht (1) mit einer Schichtdicke zwischen 75 und 250 µm abgeschieden wird.

Fig. 1**Fig. 2**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/04018

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23C16/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>KIM J S ET AL: "DEPOSITION AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF ZR02 AND YTTRIA-STABILIZED ZR02 FILMS BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION" THIN SOLID FILMS, CH, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, vol. 254, no. 1/02, 1 January 1995 (1995-01-01), pages 33-38, XP000481492 ISSN: 0040-6090 page 34, left-hand column, paragraphs 3,4 page 35, left-hand column, paragraph 3 -right-hand column, paragraph 2 --- -/--</p>	1-3, 5, 6, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 April 2000

Date of mailing of the international search report

28/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Patterson, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No
PCT/DE 99/04018

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>CAO C -B ET AL: "RESEARCH ON YSZ THIN FILMS PREPARED BY PLASMA-CVD PROCESS" THIN SOLID FILMS,CH,ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, vol. 249, no. 2, 15 September 1994 (1994-09-15), pages 163-167, XP000464945 ISSN: 0040-6090 page 163, left-hand column, paragraph 2 -page 165, right-hand column</p>	1,2,4-7, 9,10
X	<p>MASANOBU AIZAWA ET AL: "PREPARATION OF ZRO2-Y2O3 FILMS BY CVD USING B-DIKETONE METAL CHELATES" JOURNAL OF THE CERAMIC SOCIETY OF JAPAN, INTERNATIONAL EDITION,JP,FUJI TECHNOLOGY PRESS, TOKYO, vol. 101, no. 3, 1 March 1993 (1993-03-01), pages 283-286, XP000381420 ISSN: 0912-9200 the whole document</p>	1,2,4-6, 9,10
A	<p>BERTRAND G ET AL: "Zirconia coatings realized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition" THIN SOLID FILMS,CH,ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, vol. 292, no. 1, 5 January 1997 (1997-01-05), pages 241-246, XP004060876 ISSN: 0040-6090 table 2</p>	1,11,12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/04018

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C23C16/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KIM J S ET AL: "DEPOSITION AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF ZR02 AND YTTRIA-STABILIZED ZR02 FILMS BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION" THIN SOLID FILMS, CH, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, Bd. 254, Nr. 1/02, 1. Januar 1995 (1995-01-01), Seiten 33-38, XP000481492 ISSN: 0040-6090 Seite 34, linke Spalte, Absätze 3,4 Seite 35, linke Spalte, Absatz 3 -rechte Spalte, Absatz 2 --- -/--	1-3, 5, 6, 9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. April 2000

Abgeschlossenheit des internationalen Recherchenberichts

28/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Patterson, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>CAO C -B ET AL: "RESEARCH ON YSZ THIN FILMS PREPARED BY PLASMA-CVD PROCESS" THIN SOLID FILMS,CH,ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, Bd. 249, Nr. 2, 15. September 1994 (1994-09-15), Seiten 163-167, XP000464945 ISSN: 0040-6090 Seite 163, linke Spalte, Absatz 2 -Seite 165, rechte Spalte</p> <p>---</p>	1,2,4-7, 9,10
X	<p>MASANOBU AIZAWA ET AL: "PREPARATION OF ZR02-Y2O3 FILMS BY CVD USING B-DIKETONE METAL CHELATES" JOURNAL OF THE CERAMIC SOCIETY OF JAPAN, INTERNATIONAL EDITION,JP,FUJI TECHNOLOGY PRESS, TOKYO, Bd. 101, Nr. 3, 1. März 1993 (1993-03-01), Seiten 283-286, XP000381420 ISSN: 0912-9200 das ganze Dokument</p> <p>---</p>	1,2,4-6, 9,10
A	<p>BERTRAND G ET AL: "Zirconia coatings realized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition" THIN SOLID FILMS,CH,ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, Bd. 292, Nr. 1, 5. Januar 1997 (1997-01-05), Seiten 241-246, XP004060876 ISSN: 0040-6090 Tabelle 2</p> <p>-----</p>	1,11,12

5000
Translation
09/868447

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P 609402 PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/DE99/04018	International filing date (day/month/year) 17 December 1999 (17.12.99)	Priority date (day/month/year) 18 December 1998 (18.12.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C23C 16/40		
Applicant MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION MÜNCHEN GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 8 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 2 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☒ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 10 June 2000 (10.06.00)	Date of completion of this report 23 February 2001 (23.02.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE99/04018

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☐ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-6, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages 1, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 1-9, filed with the letter of 08 January 2001 (08.01.2001),
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☒ the drawings, sheets/fig 1/1, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☒ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE99/04018

III. Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non obvious), or to be industrially applicable have not been examined in respect of:

☐ the entire international application.

☒ claims Nos. 2

because:

☐ the said international application, or the said claims Nos. _____
relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination (*specify*):

☐ the description, claims or drawings (*indicate particular elements below*) or said claims Nos. _____
are so unclear that no meaningful opinion could be formed (*specify*):

☒ the claims, or said claims Nos. 2 are so inadequately supported
by the description that no meaningful opinion could be formed.

☐ no international search report has been established for said claims Nos. _____

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE 99/04018

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: I.5

The range "deposition temperature between 800 °C and 1100 °C" inserted in the new Claim 2 could not be found in the original documents. Values which are cited only in connection with the prior art (see page 1, line 32) are not part of the original disclosure of the invention. Consequently, Claim 2 is considered as not having been submitted.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/DE 99/04018

Supplemental Box
(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: III

See Box I, item 5.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE 99/04018

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1, 3 - 9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1, 3 - 9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1, 3 - 9	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. This report makes reference to the following documents:

D1: KIM J S ET AL.: 'DEPOSITION AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF ZRO2 AND YTTRIA-STABILIZED ZRO2 FILMS BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION', THIN SOLID FILMS, CH, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, Vol. 254, No. 1/02, 1 January 1995 (1995-01-01), pages 33 - 38, XP000481492 ISSN: 0040-6090

D2: CAO C-B ET AL.: 'RESEARCH ON YSZ THIN FILMS PREPARED BY PLASMA CVD PROCESS', THIN SOLID FILMS, CH, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, Vol. 249, No. 2, 15 September 1994 (1994-09-15), pages 163 - 167, XP0004694945 ISSN: 0040-6090

D3: MASANOBU AIZAWA ET AL.: 'PREPARATION OF ZRO2-Y2O3 FILMS BY CVD USING B-DIKETONE METAL CHELATES', JOURNAL OF THE CERAMIC SOCIETY OF JAPAN, INTERNATIONAL EDITION, JP, FUJI TECHNOLOGY PRESS, TOKYO, Vol. 101, No. 3, 1 March 1993 (1993-03-01), pages 283 - 286, XP000381420 ISSN: 0912-9200

.../...

(Continuation of V.2)

D4: BERTRAND G ET AL.: 'ZIRCONIA COATINGS REALIZED BY MICROWAVE PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION, THIN SOLID FILMS, CH, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, Vol. 292, No. 1, 5 January 1997 (1997-01-05), pages 241 - 246, XP004060876 ISSN: 0040-6090

1.1 D1 reports the production of yttrium-stabilized zirconium coatings (YSZ). One field of application is the production of dielectric buffer or barrier layers between silicon substrates and high-temperature superconducting oxide films. In particular, zirconium tetrakisacetylacetonate ($\text{Zr}(\text{acac})_4$) and yttrium trisdipivaloylmethanate ($\text{Y}(\text{dpm})_3$) = yttrium tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate) are used as starting substances. The starting substances are vaporized by heating ($\text{Zr}(\text{acac})_4$ to 160 °C and $\text{Y}(\text{dpm})_3$ to 100 - 150 °C) and deposited on the inductively heated silicon substrate. The carrier gases contain argon and oxygen. The system pressure during the deposition is approximately 300 Pa. For yttrium-stabilized zirconium coatings, D1 reports deposition temperatures of 620 - 710 °C. See D1, page 33, first paragraph; page 34, "Experimental details"; page 37, "Yttria-stabilized ZrO_2 ".

1.2 D2 reports the production of yttrium-stabilized zirconium coatings on substrates such as glass, silicon or porous aluminium oxide ceramics. The YSZ coating is used as an oxygen sensor in solid electrolyte fuel cells. The starting substances used are $\text{Zr}(\text{dpm})_4$ and $\text{Y}(\text{dpm})_3$, which are thermally

.../...

(Continuation of V.2)

vaporized. The substrate has a temperature of 450 - 550 °C. A mixture of Ar and O₂ is used as the carrier gas, and the system pressure is 400 Pa. YSZ films containing more than 7 mol% Y₂O₃ are produced, inter alia. See D2, pages 163 - 165 ("Experimental details" and "Results").

- 1.3 D3, a similar document to D2, reports a method in which yttrium-stabilized zirconium coatings inter alia are deposited from the thermally vaporized starting substances Zr(dpm)₄ and Y(dpm)₃. The YSZ coating is likewise used as an oxygen sensor in solid electrolyte fuel cells. Quartz glass is used as the substrate. The deposition temperature is 600 - 1000 °C, the total pressure is 1.33 kPa (10 Torr). The carrier gas consists of a mixture of Ar and O₂. YSZ films containing approximately 3 - 15 mol% Y₂O₃ are produced (cf. section 2. "Experiment" and Figures 4 and 5).
- 1.4 D4 reports the production of zirconium oxide heat insulating coatings on turbine blades, that is to say, components of internal combustion engines which are exposed to hot gases. The zirconium oxide coatings have a columnar structure. The coating thicknesses are 100 - 150 µm (cf. Figure 3 and Table 2). The deposition is carried out by plasma-supported decomposition of ZrCl₄.
2. The use of zirconium acetylacetonates is not disclosed in D2, D3 or D4.
3. Document D1 shows the most resemblances to Claim 1. It is not known from D1, however, to deposit coating

.../...

(Continuation of V.2)

thicknesses or an order of magnitude of 25 μm to 1000 μm . It is known from D1 that the deposited coatings are strongly textured (cf. page 37, right-hand column), but it is not evident that they have a columnar texture or heat insulating properties. Finally, it is not known from D1 to coat components of internal combustion engines which are exposed to hot gases. Consequently, D1 is considered to be of a different category from the present claims. The same applies to D2 and D3. The sole document of the same category as the present claims is D4.

4. However, it does not seem obvious to take into consideration a method as in D1 in order to improve a method as in D4 for producing zirconium oxide heat insulating coatings on components of internal combustion engines exposed to hot gases, particularly as it is not disclosed by D1 that the coatings have a columnar structure and heat insulating properties. With the claimed method, heat insulating zirconium oxide coatings can be produced more cost-effectively than in the prior art. Claims 1 and 3 - 9 therefore comply with the requirements of PCT Article 33.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE 99/04018

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The description is not consistent with the claims (PCT Rule 5.1(a)(iii)).

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

REC'D 27 FEB 2001

PCT

WIPO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts P 609402 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE99/04018	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 17/12/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 18/12/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C23C16/40		
Anmelder MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION MÜNCHEN...et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 8 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☒ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 10/06/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 23.02.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Hoyer, W Tel. Nr. +49 89 2399 8439 

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-6 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-9 eingegangen am 08/01/2001 mit Schreiben vom 08/01/2001

Zeichnungen, Blätter:

1/1 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE99/04018

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☒ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).
siehe Beiblatt

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

III. Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit

1. Folgende Teile der Anmeldung wurden nicht daraufhin geprüft, ob die beanspruchte Erfindung als neu, auf erfinderischer Tätigkeit beruhend (nicht offensichtlich) und gewerblich anwendbar anzusehen ist:

- ☐ die gesamte internationale Anmeldung.
☒ Ansprüche Nr. 2.

Begründung:

- ☐ Die gesamte internationale Anmeldung, bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. beziehen sich auf den nachstehenden Gegenstand, für den keine internationale vorläufige Prüfung durchgeführt werden braucht (*genaue Angaben*):
- ☐ Die Beschreibung, die Ansprüche oder die Zeichnungen (*machen Sie hierzu nachstehend genaue Angaben*) oder die obengenannten Ansprüche Nr. sind so unklar, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte (*genaue Angaben*):
- ☒ Die Ansprüche bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. 2 sind so unzureichend durch die Beschreibung gestützt, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte.
- ☐ Für die obengenannten Ansprüche Nr. wurde kein internationaler Recherchenbericht erstellt.
2. Eine sinnvolle internationale vorläufige Prüfung kann nicht durchgeführt werden, weil das Protokoll der Nukleotid- und/oder Aminosäuresequenzen nicht dem in Anlage C der Verwaltungsvorschriften vorgeschriebenen Standard entspricht:
- ☐ Die schriftliche Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.
- ☐ Die computerlesbare Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE99/04018

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1,3-9
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1,3-9
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1,3-9
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

Zu Punkt I

Grundlage des Berichts

Der im neuen Anspruch 2 eingeführte Bereich "Abscheidetemperatur zwischen 800°C und 1100°C" konnte in den ursprünglichen Unterlagen nicht aufgefunden werden. Werte, die lediglich im Zusammenhang mit dem Stand der Technik zitiert sind (s. Seite 1, Zeilen 32), gehören nicht zum ursprünglichen Offenbarungsgehalt der Erfindung. Daher wird Anspruch 2 als nicht gestellt behandelt.

Zu Punkt III

Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit

siehe Punkt I oben

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: KIM J S ET AL: 'DEPOSITION AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF ZRO2 AND YTTRIA-STABILIZED ZRO2 FILMS BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION' THIN SOLID FILMS, CH, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, Bd. 254, Nr. 1/02, 1. Januar 1995 (1995-01-01), Seiten 33-38, XP000481492 ISSN: 0040-6090

D2: CAO C -B ET AL: 'RESEARCH ON YSZ THIN FILMS PREPARED BY PLASMA-CVD PROCESS' THIN SOLID FILMS, CH, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, Bd. 249, Nr. 2, 15. September 1994 (1994-09-15), Seiten 163-167, XP000464945 ISSN: 0040-6090

D3: MASANOBU AIZAWA ET AL: 'PREPARATION OF ZRO2-Y2O3 FILMS BY CVD USING B-DIKETONE METAL CHELATES' JOURNAL OF THE CERA-

MIC SOCIETY OF JAPAN, INTERNATIONAL EDITION, JP, FUJI TECHNOLOGY PRESS, TOKYO, Bd. 101, Nr. 3, 1. März 1993 (1993-03-01), Seiten 283-286, XP000381420 ISSN: 0912-9200

D4: BERTRAND G ET AL: 'Zirconia coatings realized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition' THIN SOLID FILMS, CH, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, Bd. 292, Nr. 1, 5. Januar 1997 (1997-01-05), Seiten 241-246, XP004060876 ISSN: 0040-6090

- 1.1 D1 berichtet über die Herstellung von yttriumstabilisierten Zirkoniumschichten (YSZ). Ein Anwendungsbereich ist die Herstellung von dielektrischen Puffer- bzw. Barrierschichten zwischen Siliziumsubstraten und hochtemperatursupraleitenden Oxidfilmen. Im einzelnen werden Zirkoniumtetrakisacetylacetonat ($\text{Zr}(\text{acac})_4$) und Yttriumtris(dipivaloylmethanat) ($\text{Y}(\text{dpm})_3$) = Yttriumtris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat) als Ausgangssubstanzen eingesetzt. Die Ausgangssubstanzen werden durch Erwärmen verdampft ($\text{Zr}(\text{acac})_4$ auf 160 °C und $\text{Y}(\text{dpm})_3$ auf 100 - 150 °C) und auf dem induktiv geheizten Siliziumsubstrat abgeschieden. Die Trägergase enthalten Argon und Sauerstoff. Der Systemdruck während der Abscheidung beträgt ungefähr 300 Pa. Für yttriumstabilisierte Zirkoniumschichten berichtet D1 über Abscheidungstemperaturen von 620 - 710 °C. Referenzen siehe Seite 33, 1. Absatz; Seite 34, "Experimental details"; Seite 37, "Yttria-stabilized ZrO_2 ".
- 1.2 D2 berichtet über die Herstellung von yttriumstabilisierten Zirkoniumschichten auf Substraten, wie Glas, Silizium oder porösen Aluminiumoxidkeramiken. Die YSZ-Schicht dient als Sauerstoffsensor in Feststoffelektrolyt-Brennstoffzellen. Als Ausgangsstoffe dienen $\text{Zr}(\text{dpm})_4$ und $\text{Y}(\text{dpm})_3$, die thermisch verdampft werden. Das Substrat hat eine Temperatur von 450 - 550 °C. Als Trägergas dient ein Gemisch aus Ar und O_2 , der Systemdruck beträgt 400 Pa. Es werden unter anderem YSZ-Filme mit über 7 mol% Y_2O_3 erzeugt. Fundstellen siehe Seiten 163 - 165 ("Experimental details" und "Results").
- 1.3 D3 ist ein zu D2 ähnliches Dokument, das über ein Verfahren berichtet, bei dem yttriumstabilisierte Zirkoniumschichten unter anderem aus den thermisch verdampften Ausgangsstoffen $\text{Zr}(\text{dpm})_4$ und $\text{Y}(\text{dpm})_3$ abgeschieden werden. Die

YSZ-Schicht dient ebenfalls als Sauerstoffsensor in Feststoffelektrolyt-Brennstoffzellen. Als Substrat dient Quarzglas. Die Abscheidetemperatur liegt bei 600 - 1000 °C, der Gesamtdruck bei 1,33 kPa (10 torr). Das Trägergas besteht aus einem Gemisch aus Ar und O₂. Es wurden YSZ-Filme mit ca. 3 - 15 mol% Y₂O₃ erzeugt (vgl. Abschnitt 2. "Experiment" und Figuren 4 und 5).

- 1.4 D4 berichtet über die Herstellung von Zirkonoxid-Wärmedämmschichten auf Turbinenschaufeln, also heißgasbeaufschlagten Bauteilen von Verbrennungskraftmaschinen. Die Zirkonoxidschichten weisen eine kolumnare Struktur auf. Die Schichtdicken liegen bei 100 - 500 µm (vgl. Figur 3 und Tabelle 2). Die Abscheidung erfolgt durch plasmaunterstützte Zersetzung von ZrCl₄.
2. Die Verwendung von Zirkoniumacetylacetonaten wird in D2, D3 oder D4 nicht offenbart.
3. Dokument D1 weist die meisten Überschneidungen mit Anspruch 1 auf. Es ist aus D1 jedoch nicht bekannt, Schichtdicken in der Größenordnung zwischen 25 µm und 1000 µm abzuscheiden. Es ist aus D1 bekannt, daß die abgeschiedenen Schichten stark texturiert sind (vgl. Seite 37, rechte Spalte), jedoch ist nicht ersichtlich, daß sie eine kolumnare Textur oder Wärmedämmeigenschaften aufweisen. Schließlich ist es aus D1 nicht bekannt, heißgasbeaufschlagte Bauteilen von Verbrennungskraftmaschinen zu beschichten. Insofern ist D1 für die nun vorliegenden Ansprüche als gattungsfremd anzusehen. Das gleiche gilt für D2 und D3. Das einzige gattungsgemäße Dokument für die vorliegenden Ansprüche ist D4.
4. Es wird erscheint jedoch nicht naheliegend, ein Verfahren wie in D1 zur Verbesserung eines Verfahrens zur Herstellung von Zirkonoxid-Wärmedämmschichten auf heißgasbeaufschlagten Bauteilen von Verbrennungskraftmaschinen, wie in D4 in Betracht zu ziehen, zumal aus D1 nicht hervorgeht, daß die Schichten eine kolumnare Struktur aufweisen und wärmedämmende Eigenschaften aufweisen. Das beanspruchte Verfahren ermöglicht eine kostengünstigere Herstellung von wärmedämmenden Zirkonoxid-Schichten als im Stand der Technik. Die Ansprüche 1 und 3 - 9 genügen daher den Erfordernissen des Art. 33 PCT.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Die Beschreibung steht nicht, wie in Regel 5.1 a) iii) PCT vorgeschrieben, in Einklang mit den Ansprüchen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht für heißgasbeaufschlagte Bauteile von Verbrennungskraftmaschinen, wobei die Wärmedämmschicht eine kolumnare Struktur aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangssubstanzen Acetylacetonate von Zirkonium und wenigstens einem Stabilisierungselement aus dem Bereich der Erdalkali- oder Seltenerdmetalle bereitgestellt werden, die Ausgangssubstanzen durch Erwärmen auf maximal 250 °C unter der Bildung der Beschichtungsgase verdampft werden, die Beschichtungsgase in einem auf maximal 250 °C erwärmten Einlaßsystem zu dem beschichtenden Bauteil (4), dessen Oberfläche auf einer Abscheidetemperatur zwischen 300 °C und 1100 °C erwärmt wird, transportiert und dort bei einem Prozeßdruck von 0,5 bis 50 mbar unter Abscheidung einer Wärmedämmschicht (1) mit einer Schichtdicke zwischen 25 µm und 1000 µm zer-
setzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des zu beschichtenden Bauteils (4) auf eine Abscheidetemperatur zwischen 800 °C und 1100 °C erwärmt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Stabilisierungselement aus dem Bereich der Erdalkali- oder Seltenerdmetalle Yttrium, Lanthan, Calcium, Magnesium oder Cer bereitgestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsgase mit einem Trägergas gemischt werden.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Trägergas Sauerstoff oder ein Gemisch aus Sauerstoff und Argon bereitgestellt wird.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsgase bzw. die Beschichtungs-

gasè und das Trägergas in dem Einlaßsystem zu dem zu beschichtenden Bauteil (4) transportiert werden.

- 5 7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangssubstanzen als Pulver bereitgestellt werden.
- 10 8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass 7 bis 9 Gew.-% Yttriumoxid teilstabilisiertes Zirkonoxid abgeschieden wird.
- 15 9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmedämmschicht (1) mit einer Schichtdicke zwischen 75 und 250 µm auf dem zu beschichtenden Bauteil (4) abgeschieden wird.

1. Process for producing a thermal barrier coating, in which organometal complexes of zirconium and at least one stabilising element selected from the group of the alkaline earth metals or rare earths are provided as starting substances, the starting substances are evaporated by heating and the coating gases which are generated in this way are transported to a component (4) to be coated, which is heated at a deposition temperature, where they are broken down so that a layer (1) is deposited, characterized in that the starting substances are heated, at a process pressure of 0.5 to 50 mbar, to at most 250°C so that the coating gases are formed, and the coating gases are transported to the component (4) to be coated, the surface of which is heated at a deposition temperature of between 300°C and 1100°C.

2. Process according to Claim 1, characterized in that organometal complexes, which are derived from diketones, of zirconium and at least one stabilising element selected from the group consisting of the alkaline earth metals or rare earths are provided as starting substances.

3. Process according to Claim 1 or 2, characterized in that acetylacetonates of zirconium and at least one stabilising element selected from the group consisting of the alkaline earth metals or rare earths are provided as starting substances,

4. Process according to Claim 1 or 2, characterized in that tetramethylheptanedionates of zirconium and at least one stabilising element selected from the group consisting of the alkaline earth metals or rare earths are provided as starting substances.

5. Process according to one or more of the preceding claims, characterized in that yttrium, lanthanum, calcium, magnesium

REPLACEMENT
ART 34

or cerium is provided as the stabilising element selected from the group consisting of the alkaline earth metals or rare earths.

6. Process according to one or more of the preceding claims, characterized in that the coating gases are mixed with a carrier gas.

7. Process according to Claim 6, characterized in that oxygen or a mixture of oxygen and argon is provided as the carrier gas.

8. Process according to one or more of the preceding claims, characterized in, that the coating gases or the coating gases and the carrier gas are transported to the component (4) which is to be coated in an admission system which has been heated to at most 250°C.

9. Process according to one or more of the preceding claims, characterized in that the starting substances are provided in powder form.

10. Process according to one or more of the preceding claims, characterized in that zirconia partially stabilized with 7 to 9; by weight of yttria is deposited.

11. Process according to one or more of the preceding claims, characterized in that the thermal barrier coating (1) is deposited on the component (4) to be coated in a layer thickness of between 25 and 1000 μm .

12. Process according to Claim 11, characterized in that the thermal barrier coating (1) is deposited with a layer thickness of between 75 and 250 μm .

FTP/M <i>LA</i>	
Eing.: 09. JUNI 2000	
MUE <i>27</i>	
z. E. : 006	PCT
Frist	

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

DAIMLERCHRYSLER AG
FTP/M
Postfach 80 04 65
D-81663 München
ALLEMAGNE

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

Date of mailing (day/month/year) 09 June 2000 (09.06.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference P 609402 PCT	
International application No. PCT/DE99/04018	
	International filing date (day/month/year) 17 December 1999 (17.12.99)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

WAHL, Georg
Riesengebirgsweg 4
D-38302 Wolfenbüttel
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

The above-identified person should be deleted as an applicant and inventor of record.

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☐ the elected Offices concerned
☐ the International Preliminary Examining Authority ☒ other: WAHL, Georg

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland.

Authorized officer

Yolaine CUSSAC

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Form PCT/IB/306 (March 1994)

003342730

EL32755119005

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts P 609402 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE 99/ 04018	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 17/12/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 18/12/1998
Anmelder MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION MÜNCHEN...et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1

☒ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C23C16/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>KIM J S ET AL: "DEPOSITION AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF ZRO2 AND YTTRIA-STABILIZED ZRO2 FILMS BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION"</p> <p>THIN SOLID FILMS, CH, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE,</p> <p>Bd. 254, Nr. 1/02,</p> <p>1. Januar 1995 (1995-01-01), Seiten 33-38, XP000481492</p> <p>ISSN: 0040-6090</p> <p>Seite 34, linke Spalte, Absätze 3,4</p> <p>Seite 35, linke Spalte, Absatz 3 -rechte Spalte, Absatz 2</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-3, 5, 6, 9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. April 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Patterson, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>CAO C -B ET AL: "RESEARCH ON YSZ THIN FILMS PREPARED BY PLASMA-CVD PROCESS" THIN SOLID FILMS,CH,ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, Bd. 249, Nr. 2, 15. September 1994 (1994-09-15), Seiten 163-167, XP000464945 ISSN: 0040-6090 Seite 163, linke Spalte, Absatz 2 -Seite 165, rechte Spalte</p> <p>---</p>	1,2,4-7, 9,10
X	<p>MASANOBU AIZAWA ET AL: "PREPARATION OF ZR02-Y203 FILMS BY CVD USING B-DIKETONE METAL CHELATES" JOURNAL OF THE CERAMIC SOCIETY OF JAPAN, INTERNATIONAL EDITION,JP,FUJI TECHNOLOGY PRESS, TOKYO, Bd. 101, Nr. 3, 1. März 1993 (1993-03-01), Seiten 283-286, XP000381420 ISSN: 0912-9200 das ganze Dokument</p> <p>---</p>	1,2,4-6, 9,10
A	<p>BERTRAND G ET AL: "Zirconia coatings realized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition" THIN SOLID FILMS,CH,ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, Bd. 292, Nr. 1, 5. Januar 1997 (1997-01-05), Seiten 241-246, XP004060876 ISSN: 0040-6090 Tabelle 2</p> <p>-----</p>	1,11,12

